

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-038757

(43)Date of publication of application : 09.02.1989

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 62-195477

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 05.08.1987

(72)Inventor : FUJIMORI YOSHIHISA

NAITO OKO

KUMANO ISAO

KUZUMI KENICHI

IKEDA AKIRA

(54) THERMOSETTING POWDERY TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To attain superior physical and chemical durabilities such as heat, water and chemical resistances, scratch resistance and processability by melting and mixing specified satd. polyester resin, a cross-linking agent, a colorant, an electric charge controller and other necessary additives, grinding the mixture and classifying the resulting powder.

CONSTITUTION: Satd. polyester resin having thermosetting functional groups, $\geq 40^{\circ}\text{C}$ m.p. and 1,500W200,000 number average mol.wt., a cross-linking agent, a colorant, an electric charge controller and other necessary additives are melted and mixed, the mixture is ground and the resulting powder is classified to obtain a powdery toner. When the mol.wt. of the polyester resin is excessively low, a formed image becomes brittle and has inferior chemical resistance and processability. When the mol.wt. is excessively high, unsatisfactory hardness causes inferior scratch resistance. When the m.p. is $< 40^{\circ}\text{C}$, it is difficult to put the powdery toner to practical use from the viewpoint of blocking. The cross-linking agent used does not practically react with the polyester resin during the production and storage of the toner but reacts with the resin under baking conditions to cure the resin. By using the toner, an image satisfying various physical and chemical requirements is obtd. after heat curing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑬ Int.Cl.⁴

G 03 G 9/08

識別記号

3 3 1

庁内整理番号

7265-2H

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 熱硬化型静電荷像現像用粉体トナー

⑯ 特 願 昭62-195477

⑰ 出 願 昭62(1987)8月5日

⑱ 発 明 者 藤 森 義 久 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑲ 発 明 者 内 藤 往 向 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑳ 発 明 者 熊 野 勇 夫 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

㉑ 発 明 者 来 住 賢 一 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

㉒ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化型静電荷像現像用粉体トナー

2. 特許請求の範囲

1. 熱硬化性官能基を有し、融点が40℃以上の、数平均分子量が1,500~200,000 飽和ポリエステル樹脂、架橋剤、着色剤、電荷制御剤およびその他必要な添加剤を溶融混合し、粉碎、分級してなる熱硬化型静電荷像現像用粉体トナー。

2. 架橋剤として、ポリカルボン酸もしくはその無水物、アミノ樹脂、ブロックイソシアネート、グリシジル基を有する化合物から選ばれた1種もしくは2種以上を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の粉体トナー。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真などの静電荷像を乾式現像するためのトナーに関し、さらに詳しくは金属、ガラスなどの耐熱性基材に有用な熱硬化性静電荷像現像用

粉体トナーに関する。

(従来の技術)

従来、乾式現像法としては、トナー粒子にキャリア粒子、すなわち、ガラスビーズもしくは磁性粉を混合した二成分系の現像剤を使用する方法、およびトナー粒子自体に磁性を付与した一成分系トナーを用いる方法があり、さらには最近では耐環境性に優れた非磁性一成分系トナーを用いる方法などが提案されている。

一般に、電子写真法は電子写真感光体上の静電荷像をトナーで現像し、これを基材に転写し、熱定着機によって加熱し、トナーを融着させて定着するものである。このため従来のトナー用結着剤樹脂は熱可塑性である。特公昭51-23354号公報にはスチレン-アクリルエステルにジビニルベンゼンを併用して重合架橋した樹脂を使用する技術が開示され、また特公昭52-25420号公報には3官能以上のポリオールを含む、いわゆる架橋型のポリエステル樹脂をトナー用結着剤として使用することが開示されている。しかしながら、これらの樹脂はトナーを定着する際のオフセット現象の改善を意図しているものであり、

このような架橋型樹脂は基本的には熱可塑性であることに変わりはない。

近時、金属、ガラスなどの耐熱性基材へも電子写真法を適用し、耐熱性、耐水性、耐薬品性、耐傷付き性、加工性など各種物理的、化学的耐性に優れた画像を形成しようとする試みがある。しかしながら、特に金属用途では一般に、必要によりアンダーコート、ホワイトコート、印刷、トップコートを施しており、100℃～250℃で5分～数10分の焼付け条件で優れた耐性の画像形成がなされている。したがって、このような用途に従来の熱可塑性樹脂を結着剤とするトナーを使用して上記のような要求を満足することは不可能である。

また、特開昭52-6535号公報には硬化性官能基を有する結着剤樹脂を用いる光導電性トナーが開示されているが、これにはポリエステルのみを使用し、架橋剤については開示されておらず、また静電荷像を現像するものではなく、アルミニウム板などにトナーを一様に散布しコロナ放電後像擦露光し、露光部分のトナーを除去するものであり、複写速度においては問題がある。

なる熱硬化型静電荷像現像用粉体トナーを提供するものである。

本発明において用られるポリエステル樹脂としては、水酸基、カルボキシル基などの熱硬化性官能基を有し、融点が40℃以上であり、数平均分子量が1,500～200,000飽和ポリエステル樹脂である。このような要件を備えたポリエステル樹脂を使用することにより、熱硬化後において前記各種要求に耐える画像を得ることができる。具体的には、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水トリメリット酸などと、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、アロピレングリコール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコールなどの縮合物であり、数平均分子量が1,500～200,000のものが使用できる。分子量の小さいものでは得られる画像が脆くなり、耐薬品性、加工性等に劣り、大き過ぎるものでは硬度が不足して耐傷付き性が問題となる。また、融点が40℃未満の場合には粉体トナーとしてはブロッキングの点で実用化が困難となる。融点は40℃～200℃、好ましくは5

特開昭54-8532号公報はキャリア液中に硬化剤を含む熱硬化性樹脂と着色剤を分散した液体現像型トナーを開示しているがポリエステル樹脂については開示されていない。また、特開昭58-68753号公報には、芯物質に硬化性物質を使用し外殻に硬化剤を具備するカプセルトナーが開示されている。しかし、これは圧力定着用トナーを意図するものである。これらは紙への良好な定着、例えば消しゴムでの耐ラビング性の向上を意図するものであり、金属などへの適用後の各種耐性の付与を意図するものではない。(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、上記のような要求を満足し、特にアンダーコート層、ホワイトコートあるいはトップコート層との接着性に優れた熱硬化性静電荷像現像用粉体トナーを提供するものである。

(発明の構成)

(問題点を解決するための手段)

本発明は、熱硬化性官能基を有し、融点が40℃以上の、数平均分子量が1,500～200,000飽和ポリエステル樹脂、架橋剤、着色剤、電荷制御剤およびその他必要な添加剤を溶融混合し、粉碎、分級して

0℃～180℃のものがよい。

また、この飽和ポリエステル樹脂は本発明の目的に反しない程度において単官能の酸もしくはアルコール、あるいは不飽和基を有する多官能酸もしくはアルコールを併用することができる。ただし、長鎖脂肪酸を多く併用すると融点が低くなり、また不飽和基の量が多くなると耐光性が劣るようになる。

架橋剤としては、本発明のトナーの製造および貯蔵時にはポリエステル樹脂と実質的に反応せず、前記のような焼付け条件において反応硬化するものから選ばれる。具体的には、ポリカルボン酸もしくはその無水物、エポキシ化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂などのアミノ樹脂およびブロックイソシアネートなどがある。

ポリカルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバチン酸などを例示することができる。

ブロックイソシアネートとしては、εカプロラクタムブロックイソホロンジイソシアネート、クレゾールブロックキシリレンジイソシアネート、フェノールブロックトリレンジイソシアネートなどを例示

することができる。

また、この飽和ポリエステル樹脂の一部をエポキシ樹脂に置き換えることもでき、この場合にはエポキシ樹脂用の架橋剤、例えばアミノ化合物、ベンゾグアナミンなどを併用することもできる。

着色剤としては、亜鉛黄、黄色酸化鉄、ファストエロー、ジスアゾエロー、ベンガラ、ウオッチャンレッドCa塩、ウオッチャンレッドBa塩、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニン、キナクリドンレッド、酸化チタン、カーボンブラックのような各種顔料が色相および耐性の面から目的に応じて適宜選択される。

電荷制御剤としては、自体公知のものであり、例えば、フェットシュバルツHBN、ニグロシンベース、ブリリアントスピリット、ザボンシュバルツX、セレスシュバルツRG、銅フタロシアニン染料、含金染料があり、その他C.I.ソルベンドブラック1、2、3、5、7、C.I.アシッドブラック123、22、23、28、42、43、オイルブラック(C.I.26150)、スピロンブラックなどの染料、第4級アンモニウム塩、ナフテン酸金属塩、脂肪酸もしくは樹脂酸の金属石ケ

ンなどがある。

一成分系トナーとする場合には磁性粉を使用する。磁性粉としては、各種のフェライト、マグネタイト、ヘマタイトなどの鉄、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガンなどの合金もしくは化合物などの自体公知のものを使用することかでき、これら磁性粉は目的によっては分級したものであってもよいし、自体公知の表面処理、例えば疎水処理あるいはシランカップリング剤処理などを施したものであってもよい。

その他の添加剤としては、疎水性シリカのような流動性向上剤、ステアリン酸亜鉛、微粒子ポリフッ化ビニリデンのようなクリーニング性向上剤、酸化スズ、微粒子ポリメタクリル酸エステルのような帯電調整剤などを目的に応じて添加することができる。

本発明において、トナーの粒度としては、平均粒径が1～25 μ mの範囲であり、0.5 μ m以下および25 μ m以上のトナーを実質的に含まないことが好ましい。0.5 μ m以下の粒径のトナーが多くなると、流動性が悪化し、地汚れが生ずる。また、25 μ m以上のトナーが多くなると、画像がアレて商業上の価値を減ずる。

本発明のトナーの製造法としては、特に制限されることはないが、通常各成分をヘンシェルミキサーで予備混合し、二軸のエクストルーダで熔融・混合・押出し、冷却後粗砕、粉碎、分級して上記のような平均粒径のトナーを得る。

以下具体例によって本発明を説明する。例中部は重量部を示す。

実施例1

ポリエステル樹脂 70部
(酸価30、数平均分子量2,700～3,500、融点86℃)

トリグリシジルイソシアヌレート 6部

チタンホワイト 20部

電荷制御剤 4部

(ボントロンN-04、オリエント化学工業製商品名)

ヘンシェルミキサーで上記成分を予備混合し、二軸のエクストルーダで熔融・混合・押出し、冷却後粗砕、粉碎、分級して平均粒径9.0 μ mのトナーを得た。これを疎水性シリカ(RA-200R、デグサ社製商品名)を0.4重量%処理した。

実施例2

ポリエステル樹脂 80部
(OH価30、数平均分子量2,700～3,500、融点96℃)

ε-カプロラクタムブロックイソホロンジイソシアネート 10部

カーボンブラック 5部

電荷制御剤 2部

(スピロンブラックTRH、保土ヶ谷化学社製商品名)

フロー剤(モダフロー、モンサント社製商品名) 1部

上記成分を実施例1と同様にして平均粒径9.0 μ mのトナーを得た。これを疎水性シリカ(R-972、デグサ社製商品名)4重量%で処理した。

実施例3

ポリエステル樹脂 87部
(酸価30、数平均分子量2,700～3,500、融点86℃)

トリグリシジルイソシアヌレート 6部

フタロシアニンブルー 5部

電荷制御剤

2 部

(スピロンブラックTRH)

上記成分を実施例1と同様にして平均粒径 $8.8\mu\text{m}$ のトナーを得た。これを疎水性シリカ処理した。

比較例 1

実施例1において、ポリエステル樹脂として酸価30、数平均分子量980、融点63℃のものをを用いた以外は同様にして得たトナーは、60℃、85%RHの雰囲気下においてブロッキングを生じ実用に供することはできなかった。

比較例 2

実施例1において、ポリエステル樹脂を76部用い、硬化剤としてのトリグリシジルイソシアヌレートを使用しないで粉体トナーを得、同様に疎水性シリカ処理をした。

トナーの特性試験は、東芝社製複写機BD-7720を改造し、感光体上に静電荷像を形成し、上記の各種トナーで現像し、これをアルミニウム板上に逆極性の電荷を印加することにより転写し、さらにオープン中で180℃30分間加熱して熱硬化させた。その硬化像の試験結果を表1に示す。

価する。○は実用上問題なし。×は実用不可。

〔ウエットワニシグ性〕トナー画像上に溶剤型クリヤーワニスを塗布し、ブリードおよび色抜けの状態を評価する。○は実用上問題なし。×は実用不可。

〔密着性〕粘着テープによるゴバン目テスト。

特許出願人 東洋インキ製造株式会社

表 1

トナー 試験項目	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	比較 例 2
耐レトリット性	○	○	○	×
塗膜硬度25℃	2H	2H	2H	B
80℃	H	H	H	ハクリ
加工性	○	○	○	×
ウエットワニ シグ性	○	○	○	×
密着性	0/100	2/100	0/100	92/100

試験方法は以下のとおりである。

〔耐レトリット性〕120℃、90分レトリット処理し、表面の白化状態、フクレ、ブリストの発生、および処理前後での密着性に变化のないことを試験する。

○は実用上問題なし。×は実用不可。

〔塗膜硬度〕25℃および80℃における鉛筆硬度。

〔加工性〕深さ3mmのキャップを塗膜を外側にして打ち抜き成形し、塗膜の剝離および亀裂の有無を評

第1頁の続き

②発明者 池 田 彰 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社
社内

(C) WPI / DERWENT

AN - 1989-088940 [12]

A - [001] 014 04- 07& 075 09& 106 139 143 144 15- 199 209 226 231 26& 273
305 306 311 318 321 336 341 364 365 368 386 392 393 394 415 44& 450
473 479 48- 506 51& 511 54& 575 583 589 592 593 597 600 604 608 658
659 720 721 725

AP - JP19870195477 19870805

CPY - TOXW

DC - A23 A89 G08 P84 S06

DR - 1966-U

FS - CPI;GMPI;EPI

IC - G03G9/08

KS - 0072 0224 0231 1276 1282 1291 1601 1758 2020 2208 2209 2274 2285 2286
2287 2297 2299 2300 2303 2321 2326 2332 2450 2542 2553 2585 2651 2667
2808 3217 3252

MC - A05-E01D A08-D01 A12-L05C2 G06-G05
- S06-A04C1

PA - (TOXW) TOYO INK MFG CO

PN - JP1038757 A 19890209 DW198912 005pp

PR - JP19870195477 19870805

XA - C1989-039437

XIC - G03G-009/08

XP - N1989-067523

AB - J01038757 The toner comprises satd. polyester resin contg.
thermosetting functional gp. and with m.pt. above 40 deg. C and number
average mol. wt. (Mn) 1,500-200,000; crosslinking agent, colourant;
electric charge controlling agent and other additives, which are melt
mixed, ground and classified. As the crosslinking agent one or more
of polycarboxylic acid or its anhydride, amino resin, blocked
isocyanate or cpd. having glycidyl gp. is pref. used.

- USE/ADVANTAGE - The toner is useful for development of xerographic
image by dry process, esp. suitable for image transfer onto heat
resistant substrate e.g. metal, ceramics etc. The toner shows improved
adhesion to the substrates layers.

- In an example, a thermosetting type toner was prepd. by blending, pts.
wt., polyester resin (acid value = 30, Mn = 2,700-3,500, m.pt. = 86
deg. C) 70, triglycidyl isocyanurate 6, titanium oxide 20 and 'Bontron
N-04' (RTM: electric charge controller) 4, melt mixing, extruding,
grinding and classifying into average particle dia. 9.0 micron, and
then treating with 0.4 wt.% of hydrophobic silica.(0/0)

IW - THERMOSETTING TYPE TONER DEVELOP ELECTROSTATIC IMAGE COMPRISE
POLYESTER RESIN CONTAIN THERMOSETTING FUNCTION GROUP CROSSLINK AGENT
COLOUR ELECTRIC CHARGE CONTROL AGENT

IKW - THERMOSETTING TYPE TONER DEVELOP ELECTROSTATIC IMAGE COMPRISE
POLYESTER RESIN CONTAIN THERMOSETTING FUNCTION GROUP CROSSLINK AGENT
COLOUR ELECTRIC CHARGE CONTROL AGENT

NC - 001

OPD - 1987-08-05

ORD - 1989-02-09

PAW - (TOXW) TOYO INK MFG CO

TI - Thermosetting type toner for developing electrostatic image -
comprising polyester resin contg. thermosetting functional gp.,
crosslinking agent, colourant and electric charge controlling agent

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.